第 28 卷 第 1 期　　腐蚀科学与防护技术　　Vol.28 No.1
2016年1月　　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　　Jan. 2016

不锈钢盐酸露点腐蚀行为的原位研究

朱义东[1] 杨延格[2] 韦德福[1] 于宝兴[2] 陈瑞国[3] 张春艳[2] 王 勇[3] 张 涛[2]

1. 国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院 沈阳 110086;
2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护实验室 沈阳 110016;
3. 国网辽宁省电力有限公司运维检修部 沈阳 110086

摘要：利用一种新型的露点腐蚀模拟装置结合原位的电化学阻抗谱、电化学噪声等测试手段评价了304和316L两种不锈钢的盐酸露点腐蚀行为。结果表明，316L不锈钢表现出更优异的耐盐酸露点腐蚀性能，主要原因可归结为两点：一是316L不锈钢钝化膜中含有较高的Cr/(Cr+Fe)比以及较低含量的Fe；二是316L不锈钢钝化膜中含有能改善抗点蚀性能的Mo。

关键词：露点腐蚀　不锈钢　钝化膜

中图分类号：TG174　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-6495(2016)01-0009-12

In Situ Study of Hydrochloric Acid Dew Point Corrosion of Stainless Steel

ZHU Yidong[1], YANG Yange[2], WEI Defu[1], YU Baoxing[2], CHEN Ruiguo[3], ZHANG Chunyan[2], WANG Yong[3], ZHANG Tao[2]

1. Electric Power Research Institute, State Grid Liaoning Province Electric Power Company, Shenyang 110086, China;
2. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
3. Operation and Maintenance Department, State Grid Liaoning Province Electric Power Company, Shenyang 110086, China

Abstract: Hydrochloric dew point corrosion (DPC) behavior of 304 and 316L stainless steels was investigated using a novel DPC simulation set-up with *in situ* measurements of electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise. The results indicated that the DPC resistance of 316L stainless steel was superior to 304. The difference of the corrosion performance for the two stainless steels can be ascribed to the following two aspects: the ratio of Cr/(Cr+Fe) is higher and the concentration of Fe is lower in the passive film of 316L stainless steel. There exists Mo in the passive film, which can enhance its pitting resistance of 316L stainless steel.

Key words: dew point corrosion, stainless steel, passive film

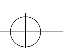
1 前言

由酸性饱和蒸汽冷凝至酸性液体对材料造成的腐蚀称为露点腐蚀。引起露点腐蚀的气体一般包括SO_2，SO_3，HCl，NO_x，H_2S和H_2O等，这些酸性混合蒸汽冷凝生成的硫酸、盐酸、氢硫酸等对工业设备有严重的腐蚀性。在实际工程生产中，锅炉排气系统的烟道、空气预热器、省煤器等常遭受硫酸露点腐蚀，炼油厂常减压塔顶的冷凝冷却系统常因为盐酸露点腐蚀而失效，露点腐蚀已成为电力、石油化工领域常见的腐蚀形式之一。

定稿日期：2015-02-13

作者简介：朱义东，男，1982年生，硕士，高级工程师
通讯作者：杨延格，E-mail：ygyang@imr.ac.cn，研究方向为深海腐蚀与防护，镁合金、铝合金化学转化膜技术及应用

DOI：10.11903/1002.6495.2014.413



露点腐蚀的腐蚀环境经历了由气相到液相的转变，露点腐蚀本质上是材料在酸性液膜下的电化学腐蚀。目前，实验室内开展露点腐蚀的研究方法主要分为两种。一种方法是通过建立露点腐蚀模拟装置，模拟由气相到液相转变所得的露点腐蚀环境，开展实验室内的失重挂片实验[1]，该方法很好地模拟了露点腐蚀腐蚀环境的形成过程，缺点是不能进行各种电化学测试，不利于腐蚀机理的研究。另一种研究方法是通过酸性水溶液环境代替酸性液膜，通过动电位极化曲线、电化学阻抗谱等电化学方法结合腐蚀失重和形貌表征等手段系统研究材料的腐蚀行为[2]，有利于腐蚀机理的探讨，不足之处在于所得的实验结果有时与实际结果相反[3]。杨延格等[4]结合两种研究方法的优点，建立了一套新型的露点腐蚀模拟装置，该装置在模拟露点腐蚀环境的同时，还能够进行各种电化学测试，实现了露点腐蚀的原位研究[5]。

304和316L不锈钢是工程中常用的两种奥氏体不锈钢，在含有Cl^-环境下容易发生点蚀或者由点蚀诱发应力腐蚀开裂，本文通过比较两种不锈钢在盐酸露点腐蚀环境下的腐蚀行为，重点探讨钝化膜成分对不锈钢盐酸露点腐蚀的影响。

2 理论背景

2.1 散粒噪声

散粒噪声理论认为信号是由系列偏离某一基线的数据包组成的，这种理论能够用来分析腐蚀过程中的电化学噪声数据，而电流噪声被认为是一系列的电量包。通过某一给定点的电荷数量是随机的，将其定义为一个个体事件，如果每个个体事件都是一个独立的随机过程，与其它事件无关，那么就可以用散粒噪声来分析这些个体事件[6,7]。散粒噪声理论已在很多的腐蚀体系得到了应用[8-15]，假设在氧化膜的破裂过程中会产生散粒噪声，那么腐蚀的平均腐蚀电流 i_{corr} 可以表示成：

$$i_{corr} = q f_n \tag{1}$$

其中，f_n为腐蚀事件发生的频率，q为每个腐蚀事件的平均腐蚀电量。根据散粒噪声理论，f_n和q的表达式如下[6,16-18]：

$$f_n = \frac{B^2}{\psi_E A} \tag{2}$$

$$q = \frac{\sqrt{\psi_E}\sqrt{\psi_I}}{B} \tag{3}$$

其中，ψ_E和ψ_I分别为电压噪声和电流噪声功率谱密度的低频值，B为斯特恩-格林常数，A是测试试样的面积。

每一个f_n所对应的累计概率$F(f_n)$可通过以下步骤求得：首先对所有的f_n从小到大进行排序，然后$F(f_n)$可通过下式进行计算：

$$F(f_n) = M/(N+1) \tag{4}$$

其中，M为已排序的f_n所对应的的序号，N为f_n的总个数。

2.2 点蚀孕育的随机模型

Weibull分布是可靠性实验中被广泛用于寿命预测的一种累计概率函数[19]，同时它可以对同一时间存在两种或多种失效模式时的数据进行分析，一个失效系统的累计概率$F(t)$可以表达成如下形式[20,21]：

$$F(t) = 1 - \exp(-t^m/n) \tag{5}$$

其中，m和n分别为形状参数和尺度参数。通过对式(5) 进行整理，可以得到如下形式：

$$\ln\{\ln[1/(1-F(t))]\} = m\ln t - \ln n \tag{6}$$

这样$\ln\{\ln[(1/F(t))]\}$与$\ln t$呈直线关系，通过这条直线的斜率和截距可以求得m和n。

基于Weibull分布函数，条件事件产生的速度可被当成可靠性工程中的失效速度，定义为：

$$r(t) = \frac{m}{n} t^{m-1} \tag{7}$$

$r(t)\mathrm{d}t$的值代表t时间过后，腐蚀事件还没发生，而下一个单位事件$\mathrm{d}t$内腐蚀事件产生的概率，这与点蚀过程中点蚀的孕育过程是相对应的。

3 实验方法

3.1 实验材料及实验装置

实验中所用的材料为304和316L不锈钢板，两种不锈钢的化学成分如表1所示。实验所用的露点腐蚀模拟装置的示意图如图1所示。

图1中的油浴温度设置在120 ℃，蒸发瓶在油浴锅的加热作用下产生HCl气体和水蒸气，两种混合气体到达冷凝管后会在电极试样的表面形成液膜

表1 304和316L不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 304 stainless steel and 316L stainless steel

(mass fraction / %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Fe
304	0.041	0.541	1.106	0.037	0.005	18.06	7.97	0.148	0.19	0.006	Bal.
316L	0.02	0.504	1.059	0.036	<0.001	17.19	11.90	2.093	0.184	0.001	Bal.

或液滴，电极试样通过上方的铜导线与外界电化学工作站相连，以此实现露点腐蚀的电化学测试。露点腐蚀模拟装置详细的介绍以及试样表面液膜或液滴的温度和HCl浓度的测量可参见专利[4]和文献[5]。蒸发瓶内用于产生酸性蒸汽的液体为0.5 mol/L的盐酸溶液，在电极试样表面结露产生的酸性液滴中HCl的含量为0.03 g/L，温度70 ℃。

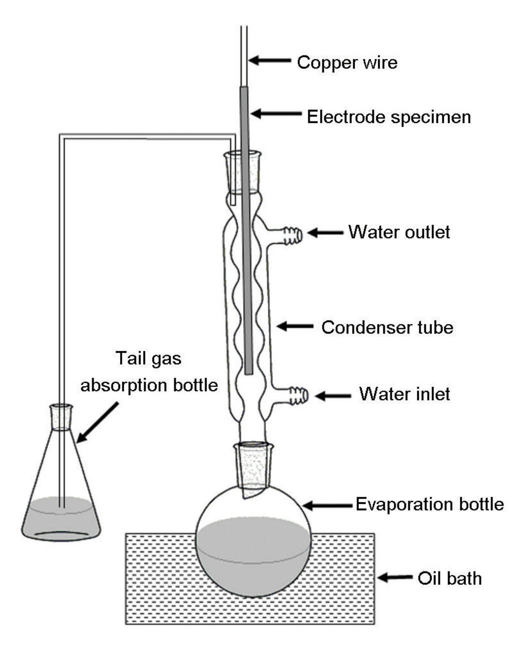


图1 露点腐蚀模拟装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of dew point corrosion simulation set-up

3.2 电化学测试

露点腐蚀环境下用于电化学阻抗谱测试的电极试样的结构示意图如图2所示。测试采用两个相同的工作电极，试样长 L=5 mm，宽 X_w=1 mm，两试样之间间距 X_g=0.5 mm。为了防止测试过程中发生缝隙腐蚀，试样表面首先喷涂了一层环氧粉末涂料，喷涂温度220 ℃，在烘干箱温度保持为220 ℃的条件下固化10分钟。然后试样的一端由电烙铁焊上铜导线用于连接外部的电化学工作站，最后试样经环氧树脂封装在玻璃管中。304和316L不锈钢电化学阻抗谱的测试在Zahner Zennium电化学工作站上进行，测试软件为Thales Z2.03，频率测试范围为 10^5~10^{-2} Hz，电压扰动振幅为50 mV。

露点腐蚀环境下用于电化学噪声测试的电极试样示意图如图3所示。测试采用三个相同的工作电

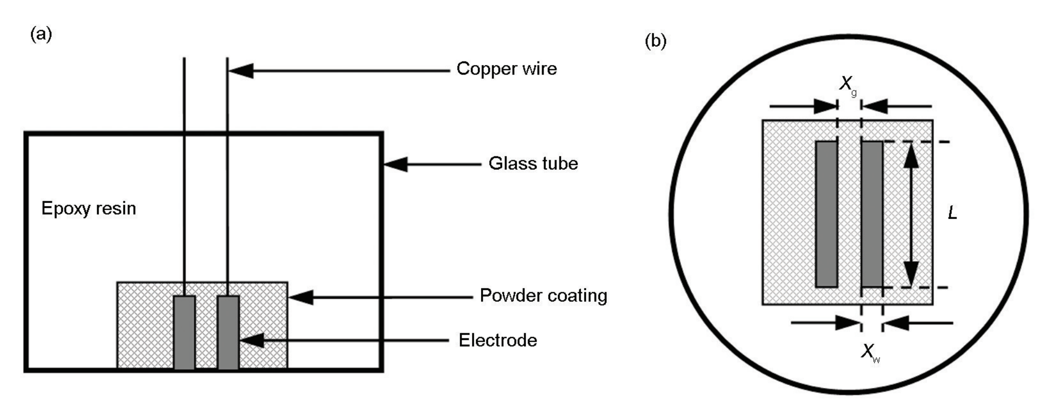


图2 露点腐蚀环境下用于电化学噪声测试的两电极体系

Fig.2 Two identical electrode arrangements used for EIS measurement in DPC environment: (a) front view, (b) bottom view

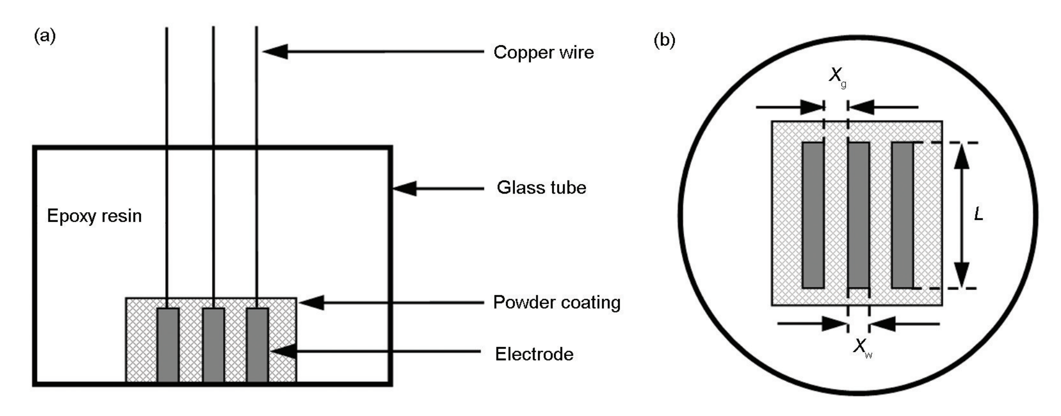


图3 露点腐蚀环境下用于电化学噪声测试的三电极体系

Fig.3 Three identical electrode arrangements used for EN measurement in DPC environment: (a) front view, (b) bottom view

极，每个试样的尺寸、试样与试样之间的间距以及试样的封装方法与图2相同。电化学噪声测试所用的仪器为武汉科思特仪器有限公司的CST500电偶腐蚀/电化学噪声测试仪，数据采点间隔为0.25 s，每500 s输出一段数据，测试总时间24 h。

3.3 钝化膜成分分析

为了表征304和316L不锈钢钝化膜中各化学元素的价态变化和存在形式，利用K-Alpha X射线光电子能谱仪 (XPS) 对两种材料表面钝化膜进行了氩离子层层溅射进行分析。

4 结果与讨论

4.1 耐蚀性能表征

4.1.1 电化学阻抗谱测试　304不锈钢和316L不锈钢在70 ℃、冷凝液中含有0.03 g/L HCl的露点腐蚀环境中24 h的电化学阻抗谱测试结果如图4和图5所示。从图4和图5可以看出，304不锈钢和316L不锈钢的电化学阻抗谱在24 h的测试时间内变化不大。图4b显示在整个频率测试区间内，304不锈钢明显表现出两个时间常数的特征：高频容抗弧和低频容抗弧。316L不锈钢Bode图中的相位角曲线在整个频率测试区间表现出一个宽化的“峰”，如图5b所示，可以理解成代表着两个容抗弧特征的“峰”相互叠加造成的。

根据两种材料电化学阻抗谱所表现出的特征，利用图6所示的等效电路对电化学阻抗谱数据进行了拟合，其中R_s为溶液电阻，R_f和Q_f分别代表不锈钢表面钝化膜的电阻和电容，R_t和Q_{dl}分别代表电荷转

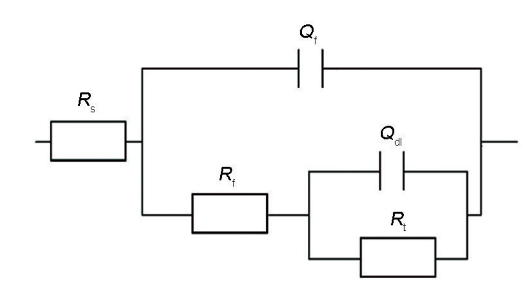


图6 304不锈钢和316L不锈钢电化学阻抗谱数据拟合所用的等效电路

Fig.6 Equivalent circuit used for EIS data fitting of 304 and 316L stainless steel

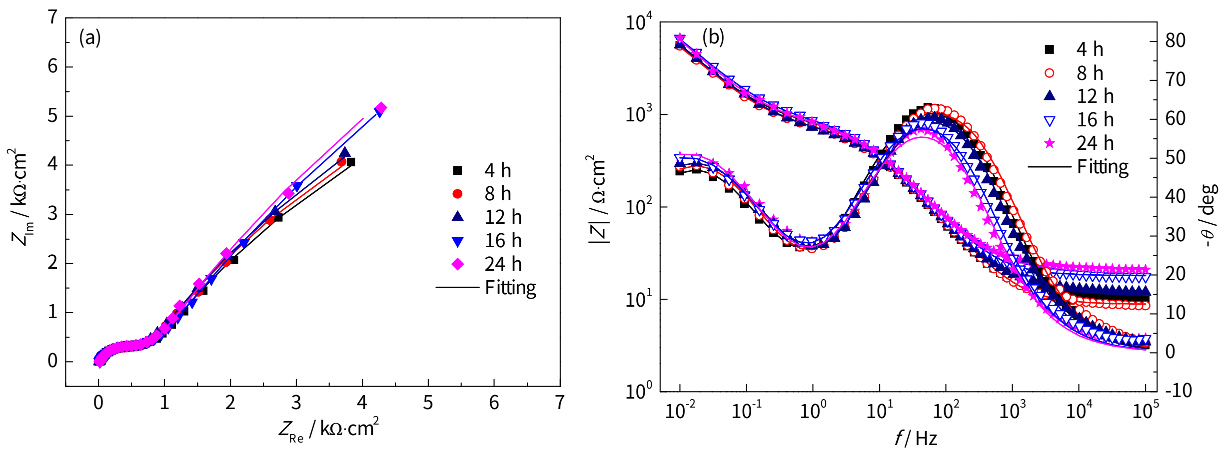


图4 304不锈钢电化学阻抗谱测试结果

Fig.4 Nyquist (a) and Bode (b) plots of 304 stainless steel

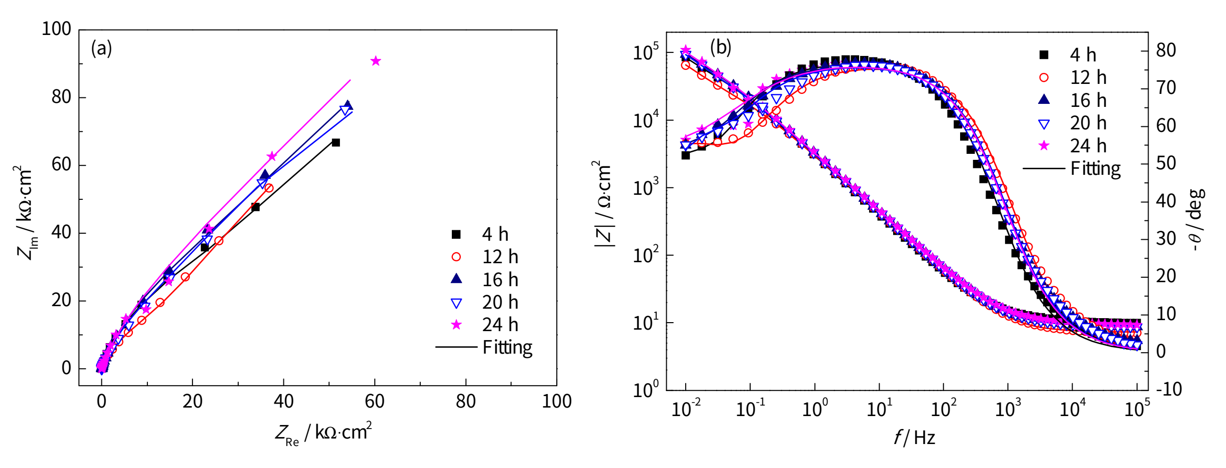
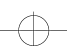


图5 316L不锈钢电化学阻抗谱测试结果

Fig.5 Nyquist (a) and Bode (b) plots of 316L stainless steel



移电阻和双电层电容。钝化膜电阻越大,说明钝化膜对基体的防护作用越强,钝化膜电容越小,说明膜层的致密性越好,304和316L不锈钢钝化膜电阻和电容随时间的变化如图7所示。从图7a中可以看出,在24 h的测试时间内,316L不锈钢的钝化膜电阻比304不锈钢高约两个数量级,膜电容明显小于304不锈钢,如图7b所示。由此说明316L不锈钢表面钝化膜耐盐酸露点腐蚀作用更强。

电荷转移电阻表征了金属与电解质界面电化学反应的难易程度,电荷转移电阻越大,说明电化学反应越难发生,金属的耐蚀性越好。图8给出了304不锈钢和316L不锈钢电荷转移电阻随时间的变化,在24 h的测试时间内,316L不锈钢电荷转移电阻比304不锈钢高出约一个数量级。综合以上电化学参数的变化,可以看出316L不锈钢的耐盐酸露点腐蚀性能要优于304不锈钢。

4.1.2 电化学噪声测试 304和316L不锈钢在70 ℃、冷凝液中含有0.03 g/L HCl的露点腐蚀环境中24 h的电化学噪声测试结果如图9所示。电化学噪声电阻定义为电压噪声的均方差与电流噪声均方差的比值,噪声电阻的倒数与腐蚀速度成正比,以此可以表征材料在腐蚀过程中瞬时速度的变化。两种不锈钢噪声电阻的倒数随时间的变化如图10所示。从图中可以看出,在整个测试时间内,304不锈钢的腐蚀速度都高于316L不锈钢,这与电化学阻抗谱的测试结果是一致的。

4.2 腐蚀形貌观察

304不锈钢在盐酸露点腐蚀环境中暴露24 h后的腐蚀形貌如图11所示。304不锈钢表面的腐蚀形貌主要以亚稳态点蚀为主,如图11a所示;图11b显示点蚀坑的尺寸大多在5 μm以下,腐蚀严重的地方

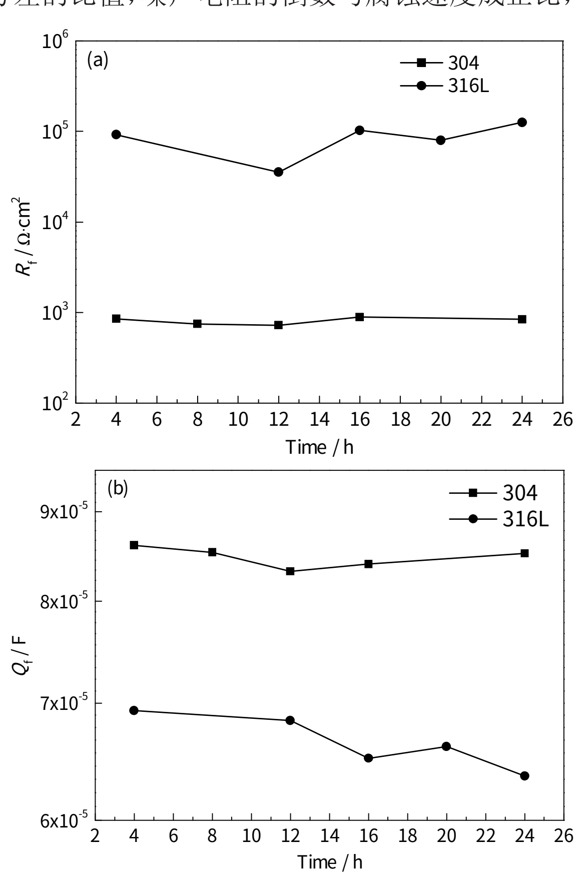


图7 304不锈钢和316L不锈钢钝化膜电阻和电容随腐蚀时间的变化

Fig.7 Variations of R_f (a) and Q_f (b) of 304 and 316L stainless steels with the increase of corrosion time

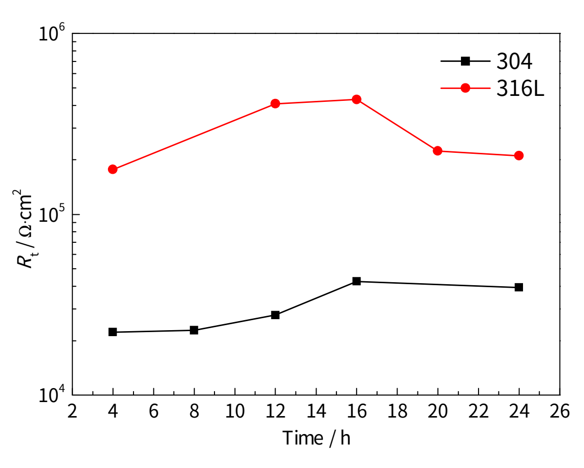


图8 304不锈钢和316L不锈钢电荷转移电阻随腐蚀时间的变化

Fig.8 Variations of R_t of 304 and 316L stainless steels with the increase of corrosion time

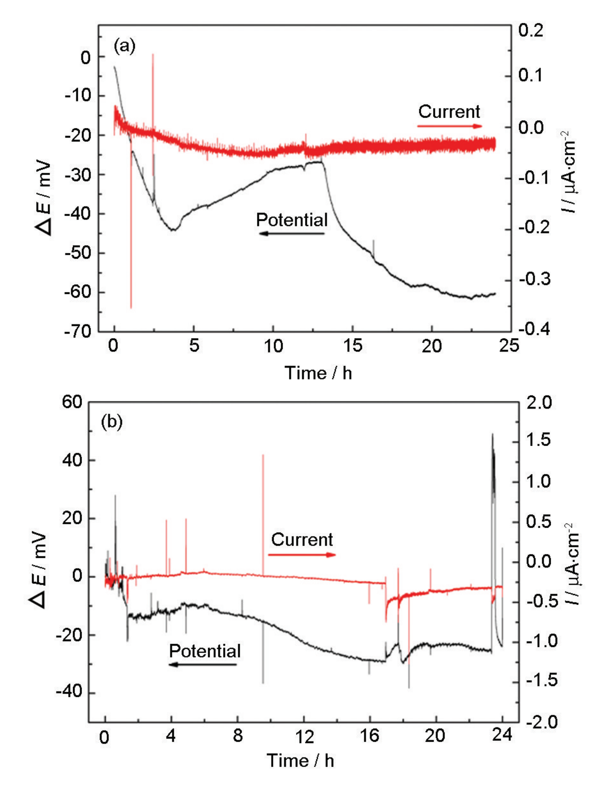
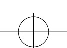


图9 304和316L不锈钢的电化学噪声测试结果

Fig.9 EN records of 304 (a) and 316L (b) stainless steels



点蚀坑之间出现了相互合并的现象，如图11c所示；较大的点蚀坑尺寸在10 μm左右(图11d)。图12给出了316L不锈钢在盐酸露点腐蚀环境中暴露24 h后的腐蚀形貌，腐蚀表现出点蚀的特征，如图12a所示。316L不锈钢表面的点蚀可以分为两种类型，一种是较为明显的亚稳态点蚀，点蚀的尺寸较小，点蚀坑的中心可以观察到类似金属夹杂物的东西，如图12b中标记为“1”的地方。另一种类型是点蚀在平行于试样表面的二维空间上尺寸较大，但深度非常浅，可能是试样表面冷凝的微液滴造成的表面金属的轻微溶解，如图12b中标记为“2”的地方。

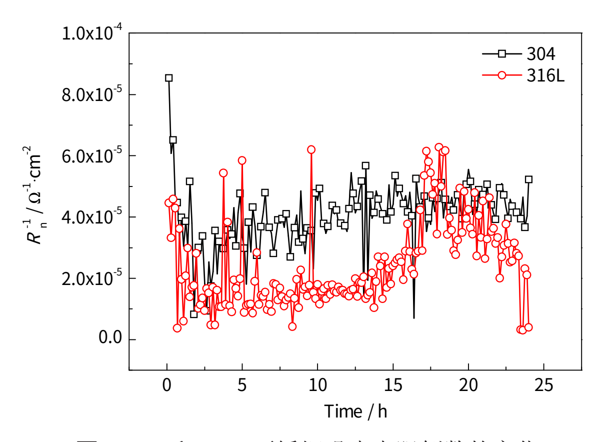


图10 304和316L不锈钢噪声电阻倒数的变化

Fig.10 Variation of $1/R_n$ of 304 and 316L stainless steels

4.3 点蚀机制分析

根据式2和4计算了304和316L不锈钢在盐酸露点腐蚀环境中腐蚀事件的累计概率分布，如图13所示。从图中可以看出，304不锈钢腐蚀事件发生的频率要高于316L不锈钢，由此说明在盐酸露点腐蚀环境中304不锈钢比316L不锈钢更容易发生腐蚀。

根据式6计算了304和316L不锈钢在盐酸露点腐蚀环境下的Weibull分布曲线，如图14所示。从图中可以看出两种不锈钢的Weibull分布曲线都表现出两段线性关系，说明两种不锈钢在该腐蚀环境下都存在两种失效模式，高频区的失效模式与均匀腐蚀有关，低频区的失效模式与点蚀有关。

通过拟合低频区直线的斜率和截距可以求得304和316L不锈钢的形状参数分别为0.61和0.25；尺度参数分别为7.62×10^{-4}和0.058。将所求得参数带入式 (7) 可以求得两种不锈钢点蚀的产生速度，如图15所示。明显可以看出，在盐酸露点腐蚀环境下，340不锈钢点蚀的产生速度要高于316L不锈钢，这与图11和12腐蚀形貌的观察结果是一致的

点蚀的发生分为点蚀的产生和点蚀的生长，从电化学噪声的分析结果以及图11和12的腐蚀形貌

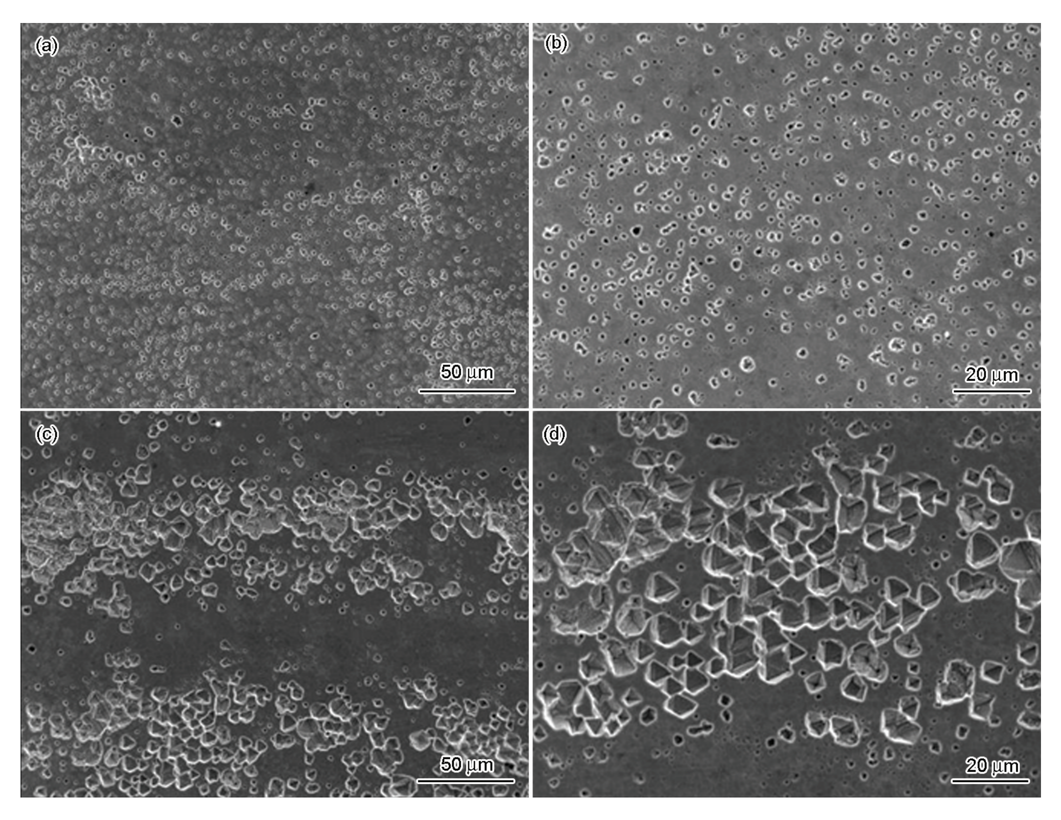


图11 304不锈钢在盐酸露点腐蚀环境中暴露24 h后的腐蚀形貌

Fig.11 Corrosion morphologies of 304 stainless steel after 24 h exposure in the hydrochloric acid DPC environment: (a) metastable pitting, (b) magnification of Fig.11a, (c) coalescence of pitting, (d) magnification of Fig.11c

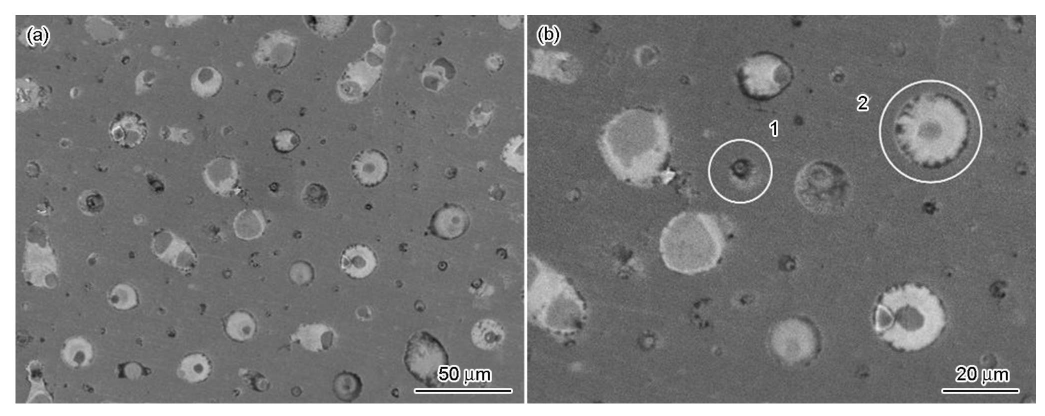


图12 316L不锈钢在盐酸露点腐蚀环境中暴露24 h后的腐蚀形貌

Fig.12 Corrosion morphologies of 316L stainless steel after 24 h exposure in the hydrochloric acid DPC environment: (a) pitting, (b) magnification of Fig.12a

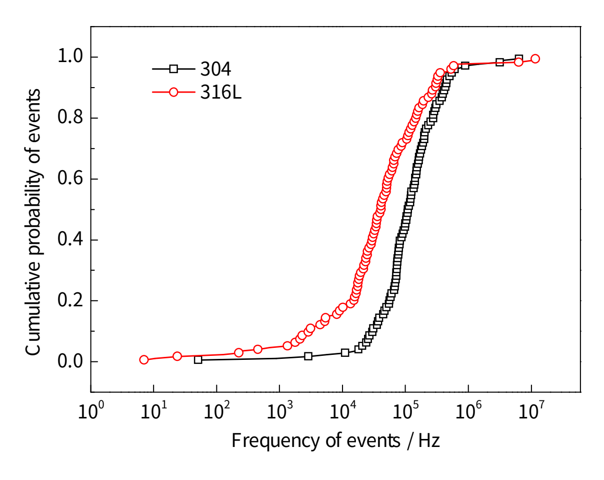


图13 304和316L不锈钢腐蚀事件发生频率的累计概率分布

Fig.13 Cumulative probability of 304 and 316L stainless steels for the frequency of events

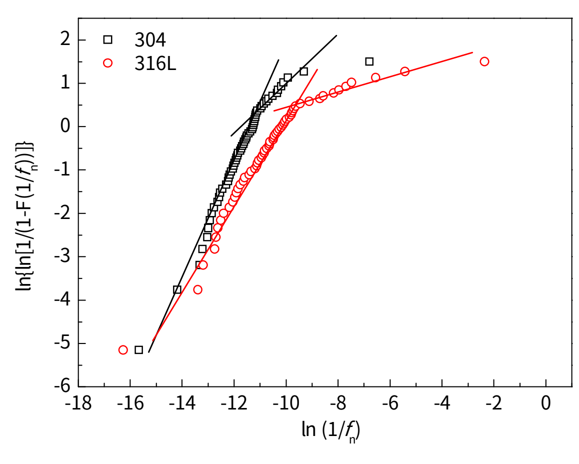


图14 304和316L不锈钢在盐酸露点腐蚀环境下的Weibull概率曲线

Fig.14 Weibull probability plot of 304 and 316L stainless steels in the hydrochloric acid DPC environment

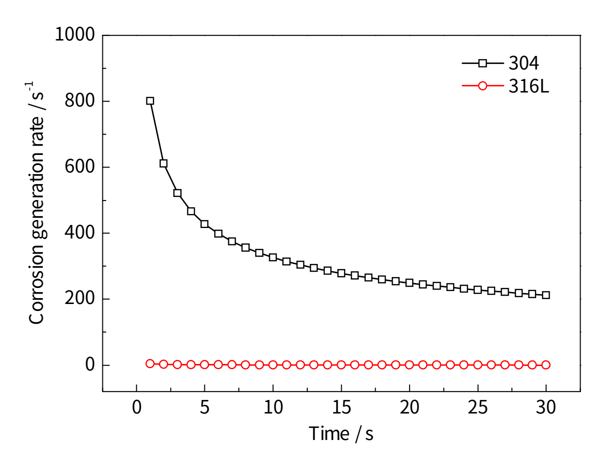


图15 304和316L不锈钢点蚀的产生速度

Fig.15 Pitting generation rate of 304 and 316L stainless steels

上看，在盐酸露点腐蚀环境下，304不锈钢点蚀的产生速度和生长速度都要高于316L不锈钢。不锈钢的点蚀行为与其表面钝化膜的性质密切相关，为了解释两种不锈钢在盐酸露点腐蚀环境中点蚀行为的差异，利用XPS对304不锈钢和316L不锈钢表面钝化膜的成分进行了分析，两种不锈钢表面钝化膜中各元素随溅射时间的变化如图16所示。从图中可以看出两种不锈钢中，随溅射时间的增加，各元素含量的变化趋势相似，O含量逐渐降低而后趋于稳定，Fe，Cr和Ni各元素含量逐渐升高而后趋于稳定，两种不锈钢各元素含量趋于稳定的时间约在溅射80 s后，说明两种不锈钢表面钝化膜的厚度相当。

钝化膜中的Cr是对钝化有利的元素，而Fe是主要的阳极溶解元素，Cr在钝化膜中的富集有利于耐蚀性能的提高[22,23]。图17给出了304和316L不锈钢钝化膜中Cr/(Cr+Fe)以及Fe含量随溅射时间的变化。在溅射的前20 s，两种钢的钝化膜中都有较高的Cr/(Cr+Fe)比以及较低的Fe含量。溅射20 s后，由于靠近基体的缘故，两种不锈钢钝化膜中Fe含量升高，Cr/(Cr+Fe)的比降低。但在整个溅射时间内，316L不锈钢钝化膜中都有着较高的Cr/(Cr+Fe)比以及较低的Fe含量，这可能是造成两种不锈钢耐盐酸

露点腐蚀性能差异的一个重要原因。

为了分析Fe和Cr在304和316L不锈钢钝化膜中价态的变化，对溅射不同时间后Fe的2p光电子谱和Cr的2p光电子谱进行了拟合。图18和19分别给出了304不锈钢和316L不锈钢Fe元素光电子谱的拟合结果。对比发现，Fe在两种不锈钢钝化膜中的价态变化是相似的：溅射4 s后，Fe表现为Fe^{3+}，Fe^{2+}和Fe单质3种价态，Fe^{3+}和Fe^{2+}主要以Fe_2O_3和Fe_3O_4(可以看成是Fe_2O_3和FeO的混合物)的形式存在；随着溅射时间从8 s增加到38 s，可以明显看出，Fe的氧化物的峰强度在减弱，种类也由Fe_2O_3和Fe_3O_4变成了Fe_3O_4，Fe的单质峰在明显增强；溅射至118 s只剩下Fe的单质峰，表明已溅射至基体。

304和316L不锈钢钝化膜中Cr光电子谱的拟合结果如图20和21所示。对比发现，Cr在两种不锈钢钝化膜中的存在形式随溅射时间的变化是一致的，从图20和21可以看出，Cr在钝化膜中主要表现为Cr^{3+}、Cr单质两种价态，其中Cr^{3+}主要以Cr的氧化物Cr_2O_3的形式存在，溅射至38 s时，Cr的氧化物的峰强度减弱，Cr单质峰强度明显增强，溅射至118 s只剩下Cr的单质峰，表明已溅射至基体。

304和316L不锈钢一个重要的区别是316L不锈钢中添加了较高含量的Mo，图22给出了316L不锈钢表面溅射不同时间后Mo光电子谱的拟合结果，从图中可以看出316L不锈钢钝化膜中含有Mo，但Mo以单质的形式存在，且随着溅射时间的增加，Mo单质峰的强度逐渐增加。文献[24]的研究表明不锈钢中Mo的添加能够降低点蚀形核和亚稳态点蚀的数目和尺寸，从而减小稳态点蚀产生的概率，有关Mo的作用机理说法不一，一些研究工作认为Mo能够通过形成氯化钼的混合物[25,26]或MoO_4^{2-}[27]促进再钝化过程，Sugimoto等[28]提出MoO_4^{2-}在点蚀周围的吸附能够抑制点蚀早期的生长，Pardo等[29]则认为Mo是通过形成难溶的Mo的氧化物膜(可能是

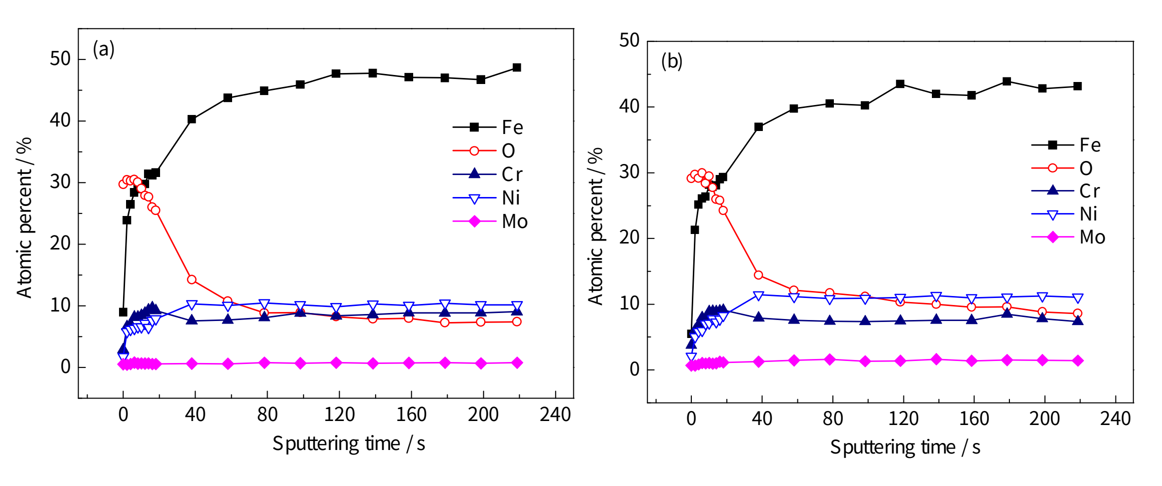


图16 钝化膜中各元素含量随溅射时间的变化

Fig.16 Variations of elements content in the passive film with increasing sputtering time: (a) 304, (b) 316L

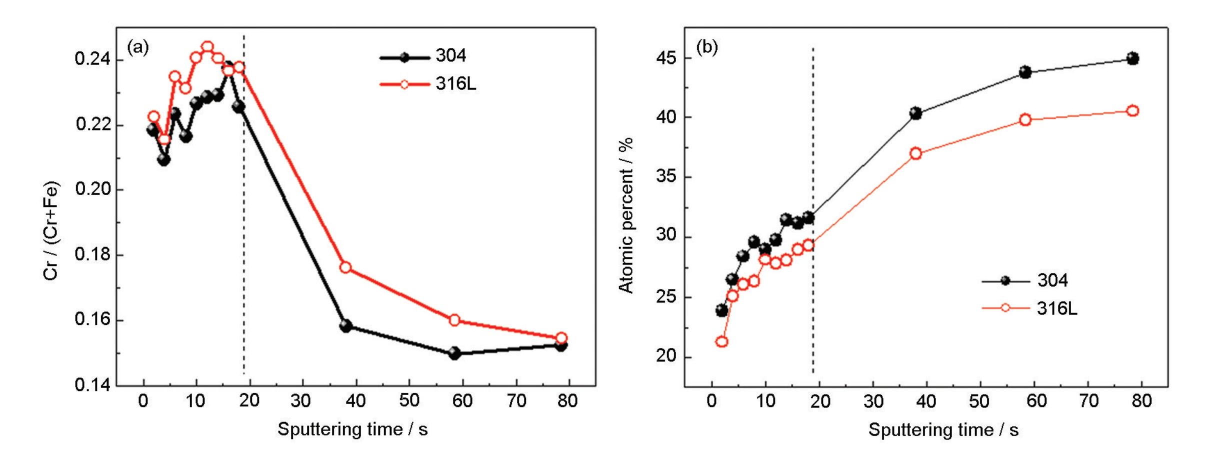
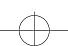


图17 304和316L不锈钢钝化膜中Cr/(Cr+Fe)以及Fe含量随溅射时间的变化

Fig.17 Variation of Cr/(Cr+Fe) (a) and Fe (b) content in the passive film of 304 and 316L stainless steels with the increasing sputtering time



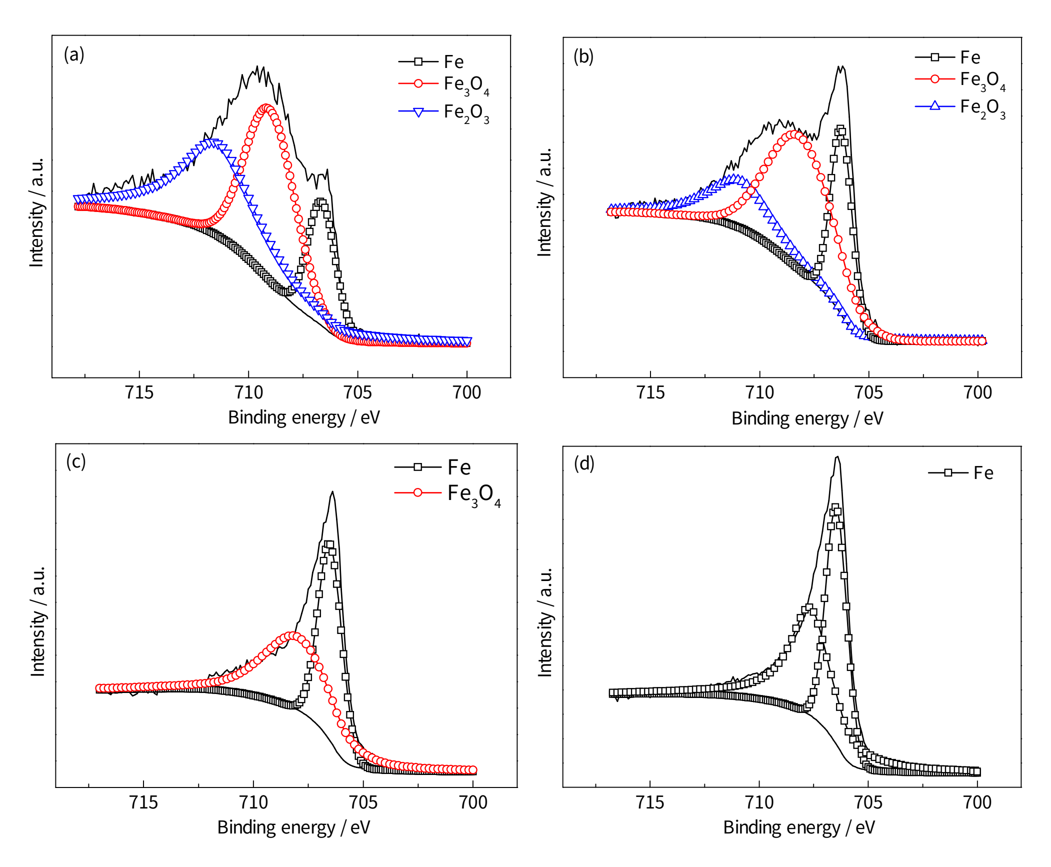


图 **18** 304不锈钢溅射不同时间后Fe $2p_{3/2}$ X射线光电子谱拟合结果

Fig.18 Fitted results of the Fe $2p_{3/2}$ XPS spectra of 304 stainless steel after different sputtering time: (a) 4 s, (b) 16 s, (c) 38 s, (d) 118 s

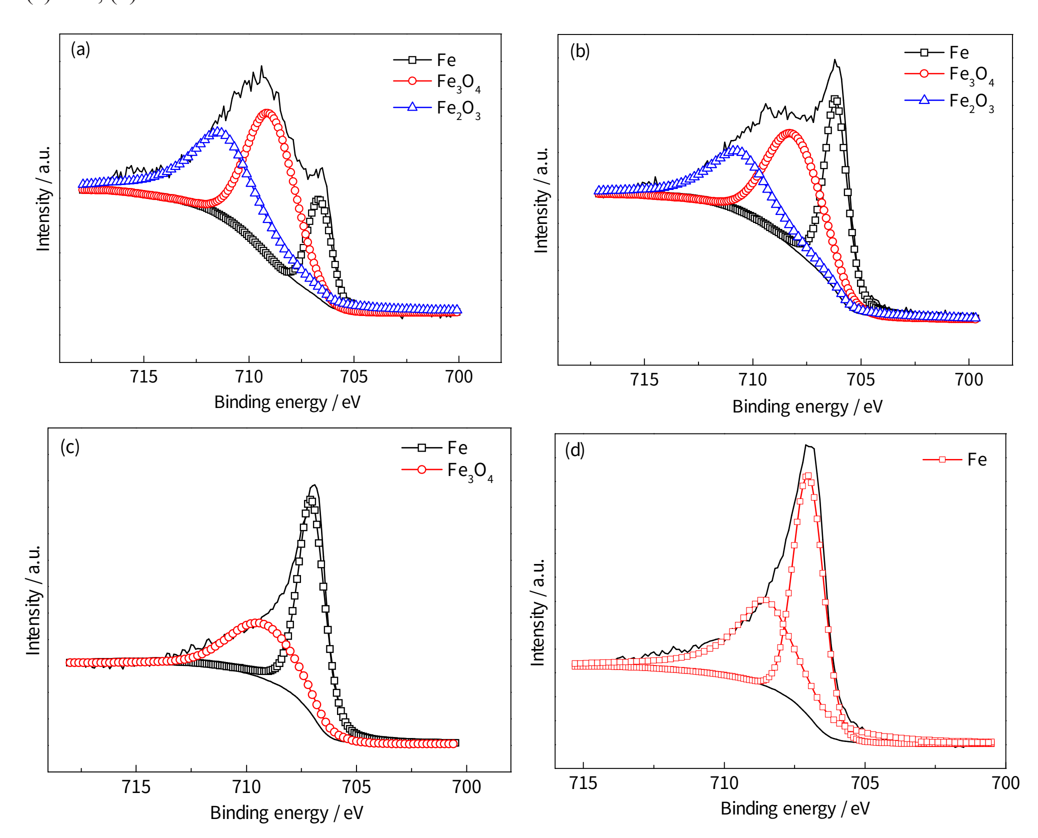
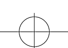


图 **19** 316L不锈钢溅射不同时间后Fe $2p_{3/2}$ X射线光电子谱拟合结果

Fig.19 Fitted results of the Fe $2p_{3/2}$ XPS spectra of 316L stainless steel after different sputtering time: (a) 4 s, (b) 16 s, (c) 38 s, (d) 118 s



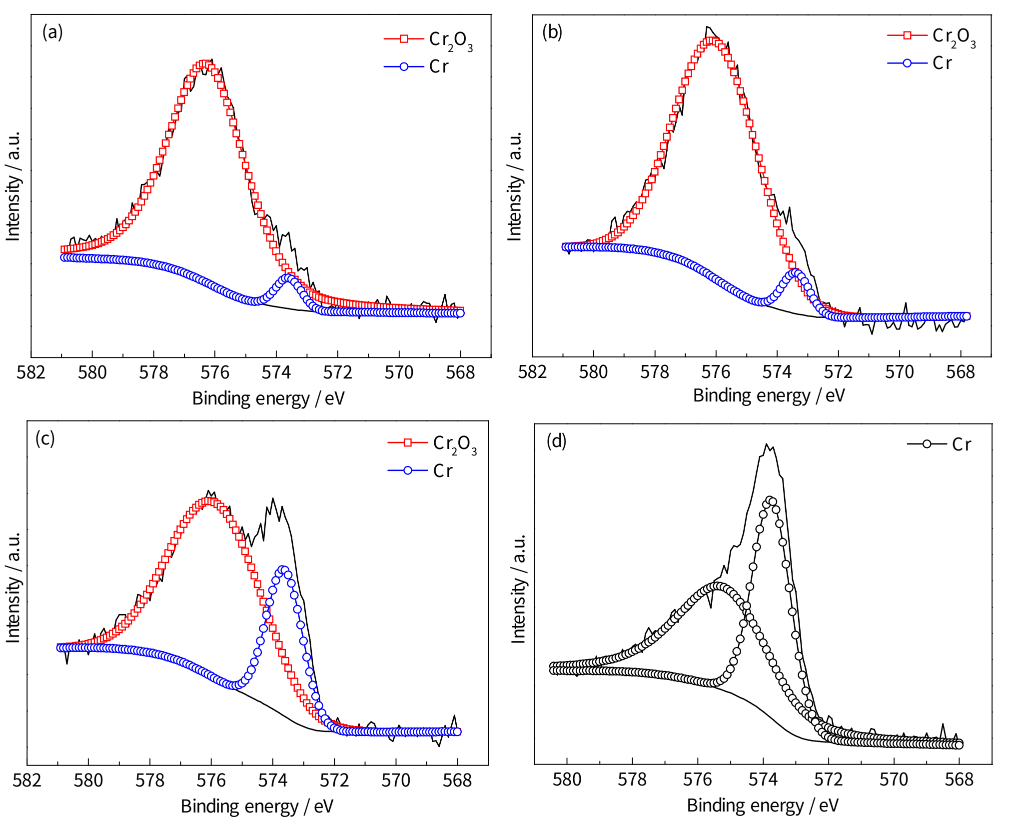


图 20 304不锈钢溅射不同时间后Cr $2p_{3/2}$ X射线光电子谱拟合结果

Fig.20 Fitted results of the Cr $2p_{3/2}$ XPS spectra of 304 stainless steel after different sputtering time: (a) 4 s, (b) 16 s, (c) 38 s, (d) 118 s

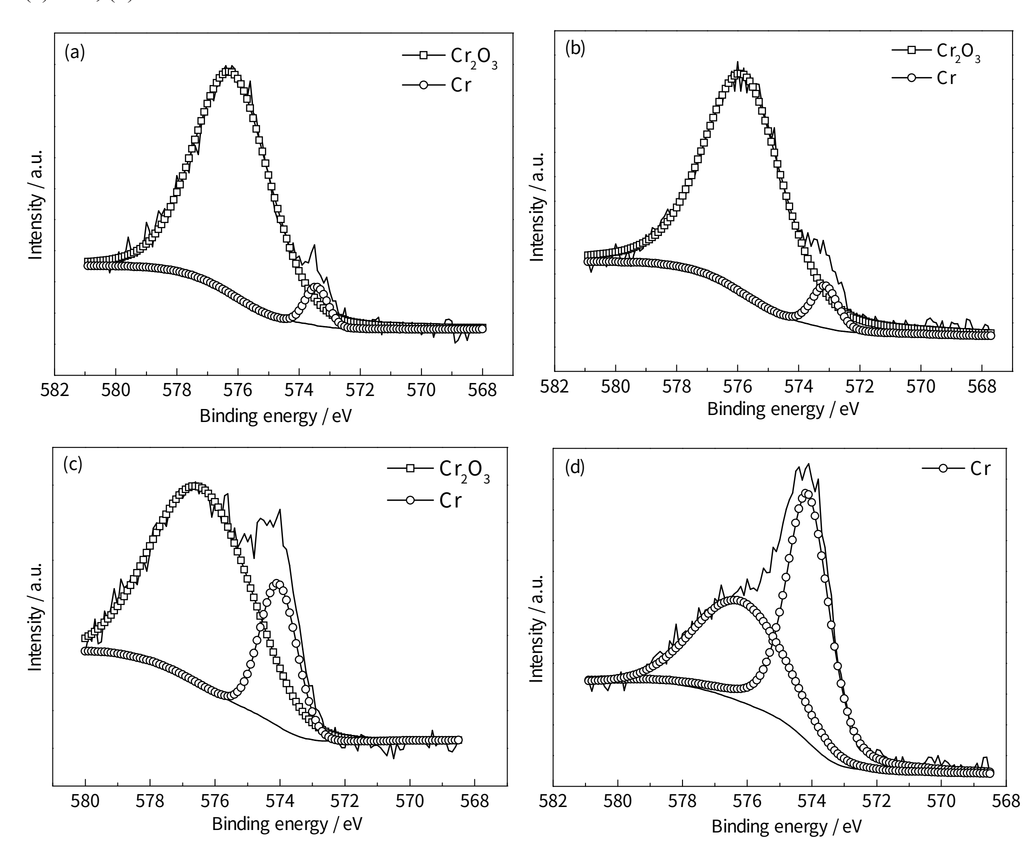
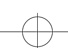


图 21 316L不锈钢溅射不同时间后Cr $2p_{3/2}$ X射线光电子谱拟合结果

Fig.21 Fitted results of the Cr $2p_{3/2}$ XPS spectra of 316L stainless steel after different sputtering time: (a) 4 s, (b) 16 s, (c) 38 s, (d) 118 s



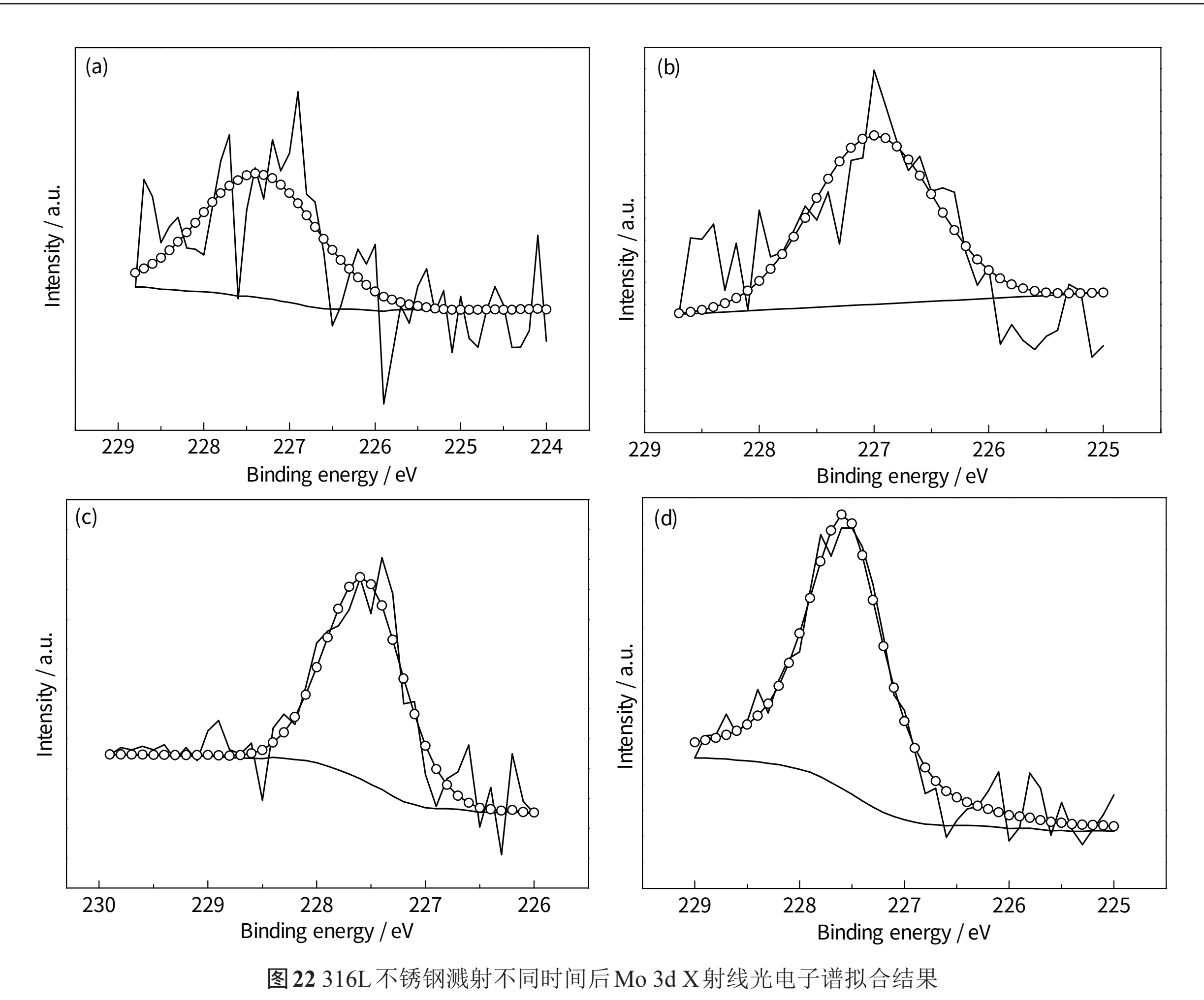


图22 316L不锈钢溅射不同时间后Mo 3d X射线光电子谱拟合结果

Fig.22 Fitted results of the Mo 3d XPS spectra of 316L stainless steel after different sputtering time: (a) 4 s, (b) 16 s, (c) 38 s, (d) 118 s

MoO_3) 阻碍了离子的扩散，抑制了钢的活性溶解。

5 结论

316L不锈钢比304不锈钢有更优异的耐盐酸露点腐蚀性能，主要表现为316L不锈钢有更低的点蚀产生速度和点蚀生长速度。在两种不锈钢的钝化膜中，Fe主要以Fe_2O_3和Fe_3O_4的形式存在，Cr主要以Cr_2O_3的形式存在。造成两种不锈钢点蚀行为差异的原因可归纳为两点：一是316L不锈钢钝化膜中含有较高的Cr/(Cr+Fe) 比以及较低含量的Fe，二是316L不锈钢钝化膜中含有能改善抗点蚀性能的Mo。

参考文献

[1] Kivisäkk U. A test method for dewpoint corrosion of stainless steels in dilute hydrochloric acid [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 485

[2] Cheng X Q, Sun F L, Lv S J, et al. A new steel with good low-temperature sulfuric acid dew point corrosion resistance [J]. Mater. Corros., 2010, 63(7): 598

[3] 松岛 岩著, 靳裕康译. 低合金耐蚀钢—开发、发展及研究 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 135

[4] 张涛, 杨延格, 邵亚薇等. 一种能够实现电化学测试的露点腐蚀实验装置 [P]. 中国专利: ZL201210197085.8

[5] Yang Y G, Zhang T, Shao Y W, et al. *In situ* study of dew point corrosion by electrochemical measurement [J]. Corros. Sci., 2013, 71: 62

[6] Cottis R A. Interpretation of electrochemical noise data [J]. Corrosion, 2001, 57(3): 265

[7] Al-Mazeedi H A A, Cottis R A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 2787

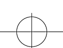
[8] Na K H, Pyun S I. Effect of sulphate and molybdate ions on pitting corrosion of aluminium by using electrochemical noise analysis [J]. J. Electroanal. Chem., 2006, 596: 7

[9] Na K H, Pyun S I, Kim H P. Analysis of electrochemical noise obtained from pure aluminium in neutral chloride and alkaline solutions [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 220

[10] Na K H, Pyun S I. Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 248

[11] Na K H, Pyun S I. Effects of sulphate, nitrate and phosphate on pit initiation of pure aluminium in HCl-based solution [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 2663

[12] Na K H, Pyun S I. Electrochemical noise analysis of corrosion of



pure aluminium in alkaline solution in the presence of SO_4^{2-} ion, NO_3^- ion and Na_2S additives [J]. Electrochim.Acta, 2007, 52: 4363

[13] Na K H, Pyun S I. Evaluation of pitting susceptibility of aluminum anodized in borate and phosphate solutions using EN analysis [J]. J. Electrochem. Soc., 2007, 154 (7): C355

[14] Zhang T, Chen C M, Shao Y W, et al. Corrosion of pure magnesium under thin electrolyte layers [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 7921

[15] Shao Y W, Cao J, Meng G Z, et al. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 371

[16] Cottis R A, Turgoose S. Electrochemical noise measurements-a theoretical basis [J]. Mater. Sci. Forum, 1995, 192-194: 663

[17] Bertocci U, Huet F. Noise analysis to electrochemical systems [J]. Corrosion,1995, 51(2): 131

[18] Cottis R A, Al-Awadhi M A A, Al-Mazeedi H A A, et al. Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise [J]. Electrochim. Acta, 2001, 46: 3665

[19] Lewis E E. Introduction to Reliability Engineering [M]. New York: John Wiley and Sons, 1987: 140

[20] Pyun S I, Lee E J. Stochastic approach to analysis of pitting corrosion of anodic oxide film on Al-1wt.%Si-0.5wt.%Cu alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 1993, 62: 480

[21] Park J J, Pyun S I. Stochastic approach to the pit growth kinetics of Inconel alloy 600 in Cl^- ion-containing thiosulphate solution at temperatures 25~150 ℃ by analysis of the potentiostatic current transient [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 285

[22] Kircheim R, Heine B, Fishmeister H, et al. The passivity of iron-chromium [J]. Corros. Sci., 1989, 29: 899

[23] He H, Zhang T, Zhao C Z, et al. Effect of alternating voltage passivation on the corrosion resistance of duplex stainless steel [J]. J. Appl. Electrochem., 2009, 39: 737

[24] Ilevbare G O, Burstein G T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 485

[25] Schneider A, Kuron D, Hofman S, et al. AES analysis of pits and passive films formed on Fe-Cr, Fe-Mo and Fe-Cr-Mo alloys [J]. Corros. Sci., 1990, 31: 191

[26] Wegrelius L, Olefjord I. Dissolution and passivation of stainless steels exposed to hydrochloric acid [J]. Mater. Sci. Forum, 1995, 185

[27] Ogawa H, Omata H, Itoh I, et al. Auger electron spectroscopic and electrochemical analysis of the effect of alloying elements on the passivation behavior of stainless steels [J] Corrosion, 1978, 34: 52

[28] Sugimoto K, Sawada Y. Role of alloyed molybdenum in austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in neutral halide solutions [J]. Corrosion, 1976, 32: 347

[29] Pardo A, Merino M C, Coy A E, et al. Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H_2SO_4 [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 780

